



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 220 964 A1

4(51) C 08 J 3/24
C 08 F 25/702

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 J / 255 564 5	(22)	11.10.83	(44)	10.04.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72)	Popov, Georgi, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., BG; Krauß, Dieter, Dipl.-Ing., DD; Feistel, Lothar, Dipl.-Chem., DD; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Nachvernetzungsverfahren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachvernetzung von schwach vernetzten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten, enthaltend gegebenenfalls geringe Mengen weiterer Monomere in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren mittels Allylhalogeniden. Die Reaktion wird in einem Suspensionsmittel, enthaltend vorzugsweise aliphatische und/oder aromatische Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitropropan, Nitrobenzen, mit Metallhalogeniden als Friedel-Crafts-Katalysatoren, vorzugsweise Aluminiumtrichlorid, bei Temperaturen zwischen etwa 15 °C und etwa 100 °C innerhalb etwa 10 Minuten und etwa 4 Stunden durchgeführt. Bereits sehr geringe Katalysatormengen von etwa 0,1 bis 0,2 mol pro mol Polymerisat führen bei der erfindungsgemäßen Anwendung des Verfahrens zu stark vernetzten Produkten, wobei gleichzeitig nur kurze Umsetzungszeiten und tiefe Temperaturen benötigt werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Nachvernetzung von schwach vernetzten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten, die einen Anteil an Divinylbenzen 0,1 bis 1,2 Ma.-% oder einen hohen Quellungsgrad haben und gegebenenfalls noch geringe Mengen weiterer Monomere enthalten, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Nachvernetzung durch Allylhalogenide bei Temperaturen von 15 bis 100°C in einem Zeitraum von 10 Minuten bis 4 Stunden in einem geeigneten Suspensionsmittel und Katalysatormengen von 0,1 bis 1 mol, bezogen auf 1 mol eingesetztes Polymeres, erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Nachvernetzungsverfahren, bei welchem, ausgehend von relativ stark quellenden Styren-Divinylbenzen-Copolymeren, nur gering quellende Produkte erhalten werden. Diese können zur Synthese von Ionenaustauschern, Katalyseharzen, Polymerreagenzien und ähnlichen verwendet werden. Desweiteren können daraus Adsorberpolymere, Chromatographieharze hergestellt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind bereits eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von gering quellenden Polymeren auf Styren-Basis. Diese Verfahren sind mit einigen Mängeln bezüglich der Verfahrensweise selbst, sowie bezüglich der Eigenschaften der hiernach gewonnenen Produkte behaftet. Eine Reihe der Nachteile können nach dem in der Patentanmeldung WP 203556 beschriebenen Verfahren beseitigt werden. Hierbei verwendet man Dihalogenalkane als bifunktionelle Nachvernetzungsagenzien in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren. Die Umsetzung erfolgt bei erhöhten Temperaturen innerhalb mehrerer Stunden. Als Katalysatoren setzt man dabei beispielsweise Titantrichlorid, Aluminiumtrichlorid, Eisen-trichlorid, Zinntrichlorid ein, und zwar in einer Menge von etwa 1,5:1 bis etwa 1:10. Um jedoch nach diesem vorgeschlagenen Verfahren ausgesprochen gering quellende Produkte zu erhalten, ist es notwendig, recht hohe molare Mengen Katalysator bezüglich des nachzuvernetzenden Copolymeren einzusetzen. In diesem Sinne erfolgreich läßt sich der Prozeß nur gestalten, wenn etwa molare Verhältnisse von 0,5:1 bis 1:1 an Katalysator gegenüber dem Copolymerisat eingesetzt werden. Dies ist ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens. Hinzu kommen noch hohe Temperaturen, vorzugsweise zwischen 60 und 115°C, sowie Reaktionszeiten bis zu etwa 12 oder 18 Stunden. Um niedrig quellende Produkte mit der gewünschten Qualität zu erhalten, war die Raum-Zeit-Ausbeute stark herabgesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Nachvernetzungsverfahren, bei welchem relativ stark quellende Styren-Divinylbenzen-Copolymere, gegebenenfalls enthaltend geringe Anteile anderer Monomere, in relativ gering quellende Polymere, unter Beseitigung wesentlicher Nachteile bekannter Verfahren überführt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist der Einsatz von Agenzien, die eine Nachvernetzung von Copolymeren auf Styrenbasis unter solchen Bedingungen bewirken, daß eine Reduzierung der einzusetzenden Katalysatormengen und/oder energie günstigere Fahrweise und/oder verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute ermöglicht wird.

Das Wesen der Erfindung besteht in der Verwendung von Allylhalogeniden zur Nachvernetzung von Styren-Divinylbenzen-Copolymeren, gegebenenfalls enthaltend geringe Anteile anderer einpolymerisierter Monomere, wobei die Divinylbenzengehalte zwischen 0,1 und 1,2 Ma.-% liegen. Daher quellen solche Produkte relativ stark und weisen Quellungsgrade in Toluol zwischen 2,5 und 10 auf, wobei unter Quellungsgrad die aufgenommene Grammmenge eines Quellungsmittels pro Gramm trockenes Polymerisat zu verstehen ist. Erfindungsgemäß werden solche Polymerisate in einem Suspensionsmittel verrührt, das die Bedingung der Indifferenz gegenüber Katalysator und Vernetzer erfüllt. Naturgemäß gehören zu dieser Gruppe eine große Anzahl von Stoffen, so daß insbesondere ökonomische Erwägungen über die Wahl entscheiden können. Hierzu gehören beispielsweise Alkane, halogenierte Alkane, Triäthylamin, Dimethylformamid Nitroalkane und Nitrobenzen, sowie deren Gemische. Als Katalysatoren kommen die bekannten üblichen Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie beispielsweise Titantrichlorid, Zinntrichlorid, Aluminiumtrichlorid, Eisen-(III)-chlorid eingesetzt werden, und zwar in einem molaren Verhältnis Katalysator zu Polymerisat von 1:10 bis 1:1.

Die Temperatur, bei der das Verfahren erfindungsgemäß abläuft, liegt im Bereich zwischen 15 und 100°C, vorzugsweise zwischen 25 und 80°C. Bereits im niederen Temperaturbereich lassen sich jedoch niedrig quellende Produkte herstellen, so daß der Prozeß energie günstig gestaltet werden kann. Hinzu kommt eine exotherme Reaktion bei Kontaktierung der Reaktanden mit dem Polymerisat. Dadurch entfällt ein zusätzlicher Energieaufwand zur Aufheizung des Reaktionsmediums im Falle der Reaktionsdurchführung bei höheren Temperaturen. Die Reaktionsdauer beträgt 10 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 1 bis 2 Stunden.

Bereits nach kurzen Umsetzungszeiten läuft jedoch die Reaktion in hohem Maße ab und es können geringquellende Produkte erhalten werden.

Die Durchführung der Nachvernetzung ist sehr einfach. Zunächst werden der Katalysator im Lösungsmittel gelöst, das Allylhalogenid zugegeben und das Polymerisat eingetragen. Dabei steigt die Temperatur, es wird nur gering nachgeheizt, um die gewünschte Reaktionstemperatur eine gewisse Zeit aufrechtzuerhalten. Danach wird das Produkt abfiltriert und ausgewaschen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die zur Erzielung geringer Quellungsgrade notwendige wesentlich verringerte Menge Katalysator bezogen auf das Polymerisat, verbunden mit kurzen Reaktionszeiten. Desweiteren ist als Vorteil gegenüber bekannten Verfahren zu nennen, daß nur geringere Temperaturen zur Umsetzung notwendig sind. Gegenüber bereits vorgeschlagenem Verfahren, läßt sich zur Gewinnung von Produkten mit einem vorgegebenen Quellungsgrad mindestens einer der genannten Vorteile realisieren. In vielen Fällen kann der Prozeß erfindungsgemäß so gestaltet werden, daß mehr als einer der genannten Vorteile zur Auswirkung kommen. Beispielsweise lassen sich Produkte mit äquivalenten Eigenschaften unter Einsparung von Katalysator, Verminderung des Energieverbrauches und in wesentlich kürzeren Zeiten herstellen als nach bereits vorgeschlagenen Verfahren. Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Kontaktthermometer, werden 0,05 mol Aluminiumtrichlorid in 50 ml Nitrobenzen gelöst. Zugegeben werden 0,4 mol Allylbromid und 10,4 g (0,1 mol) eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit einem Quellungsgrad in Toluol von 8,67. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es wird anschließend auf 60°C nachgeheizt. Bei dieser Temperatur wird 5 Stunden gerührt. Das vernetzte Produkt wird dann abfiltriert, mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen Aceton und 5%iger Salzsäure und anschließend mit reinem Aceton bis zur Chloridfreiheit gewaschen. Das nachvernetzte Copolymerisat wird nachfolgend getrocknet und analysiert. Es zeigt einen Quellungsgrad von 0,70.

Vergleichsbeispiel

Nach bekannten Verfahren werden 0,1 mol AlCl_3 in 100 ml Nitromethan gelöst, 100 ml Dibrommethan und 10,4 g Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit einem Quellungsgrad in Toluol von 8,14 g/g zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf 60°C aufgeheizt und dann weitere 5 Stunden gerührt. Das vernetzte Produkt wird dann abfiltriert, mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen Aceton und 5%iger Salzsäure und anschließend mit reinem Aceton bis zur Chloridfreiheit gewaschen. Das nachvernetzte Copolymerisat wird anschließend getrocknet und analysiert. Es zeigt einen Quellungsgrad von 2,88. Dieses Beispiel zeigt, daß bei analoger Versuchsdurchführung unter Verwendung eines Allylhalogenids erfindungsgemäß bereits mit der halben Katalysatormenge eine viel höhere Vernetzung erreicht wird.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 0,1 mol Titantrichlorid in 100 ml Nitromethan gelöst. Zugegeben werden 0,15 mol Allylbromid und 16,4 g (0,1 mol) eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit einem Quellungsgrad in Toluol von 9,25. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es wird anschließend auf 70°C nachgeheizt. Bei dieser Temperatur wird 1 Stunde gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Beispiel 1. Das Produkt zeigt einen Quellungsgrad von 0,34.

Vergleichsbeispiel

Es werden 0,1 mol AlCl_3 in 100 ml Nitromethan gelöst, 200 ml Dibrommethan und 10,4 g Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit einem Quellungsgrad in Toluol von 9,25 zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, auf 140°C aufgeheizt und dann 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Es zeigt einen Quellungsgrad von 0,36.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei analoger Versuchsdurchführung unter Verwendung eines Allylhalogenids erfindungsgemäß bereits bei Verwendung eines schwächeren Friedel-Crafts-Katalysators, einer geringeren Temperatur und Reaktionsdauer der gleiche Quellungsgrad erzielt wird.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden 0,04 mol Eisen-(III)-chlorid in 100 ml Nitrobenzen gelöst. Zugegeben werden 0,3 mol Allylchlorid und 20,8 g (0,2 mol) eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit einem Quellungsgrad in Toluol von 9,25. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es wird anschließend auf 180°C nachgeheizt. Bei dieser Temperatur wird 4 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Das Produkt zeigt einen Quellungsgrad von 0,96.

Vergleichsbeispiel

Es werden 0,2 mol FeCl_3 in 200 ml Nitrobenzen gelöst, 200 ml Dichlorethan und 20,6 g Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit einem Quellungsgrad in Toluol von 9,25 zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf 95°C aufgeheizt und dann weitere 12 Stunden gerührt. Das Produkt wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Es zeigt einen Quellungsgrad von 2,52.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei analoger Versuchsdurchführung unter Verwendung eines Allylhalogenids erfindungsgemäß bereits bei Verwendung von einem Fünftel der Katalysatormenge, bei geringerer Temperatur und Reaktionszeit eine geringere Quellung erreicht wird.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 werden 0,05 mol Aluminiumtrichlorid in 50 ml Nitrobenzen gelöst. Zugegeben werden 0,4 mol Allylbromid und 10,4 g (0,1 mol) eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit einem Quellungsgrad in Toluol von 8,14. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und wird bei Raumtemperatur eine halbe Stunde belassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Das Produkt zeigt einen Quellungsgrad von 0,76.

Vergleichsbeispiel

Es werden 0,1 mol AlCl_3 in 60 ml Nitrobenzen und 80 ml eines Gemisches aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von etwa 180 bis etwa 220°C gelöst, 16 ml Dichlorethan und 10,4 g Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit einem Quellungsgrad in Toluol von 8,14 zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf 90°C aufgeheizt und dann weitere 30 Minuten gerührt. Das Produkt wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Es zeigt einen Quellungsgrad von 4,22. Dieses Beispiel zeigt, daß bei analoger Versuchsdurchführung unter Verwendung eines Allylhalogenids erfindungsgemäß bereits bei Verwendung der halben Katalysatormenge und bei geringerer Temperatur eine bessere Vernetzung (niedrigerer Quellungsgrad) erreicht wird.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 werden 0,01 mol Aluminiumtrichlorid in 100 ml Nitrobenzen gelöst. Zugegeben werden 0,2 mol Allylbromid und 10,4 g (0,1 mol) eines Styren-Divinylbenzen-Copolymeren mit einem Quellungsgrad in Toluol von 8,14. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es wird anschließend auf 80°C nachgeheizt. Bei dieser Temperatur wird 1 Stunde gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Das Produkt zeigt einen Quellungsgrad von 1,68.

Vergleichsbeispiel

Es wird das Vergleichsbeispiel 4 wiederholt, wobei die Reaktionstemperatur von 90°C 18 Stunden aufrechterhalten wird. Das Produkt zeigt einen Quellungsgrad von 1,52.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei analoger Versuchsdurchführung unter Verwendung eines Allylhalogenids erfindungsgemäß bereits bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ der Katalysatormenge, bei geringerer Temperatur und einer viel kürzeren Reaktionsdauer vergleichbare Quellungsgrade der Endprodukte erreicht werden.

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 werden 0,1 mol Aluminiumtrichlorid in 100 ml Nitrobenzen gelöst. Zugegeben werden 0,8 mol Allylbromid und 20,8 g (0,2 mol) eines Styren-Divinylbenzen-Acrylnitril-Copolymerisates mit einem Quellungsgrad in Toluol von 8,67. Das Reaktionsgemisch wird durch Temperierung 15 Minuten bei 25°C belassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Das Produkt zeigt einen Quellungsgrad von 0,94.

Vergleichsbeispiel

Als Vergleichsbeispiel dient hierzu das Vergleichsbeispiel zu Versuch 5.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei analoger Versuchsdurchführung unter Verwendung eines Allylhalogenids erfindungsgemäß bereits bei Verwendung der halben Katalysatormenge und wesentlich geringerer Temperatur und Reaktionsdauer eine bessere Vernetzung erreicht wird.